

28. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

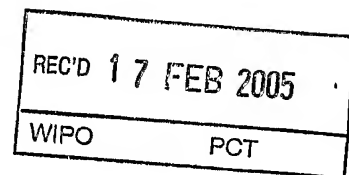
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 5 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 4 6 2 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 4 6 2 4 4]

出 願 人 帝 人 デ ュ ポ ン フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

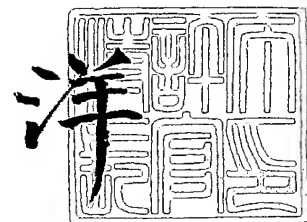


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 5 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 0 8 6 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 P37806
【提出日】 平成16年 5月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/36
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 小林 家康
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 室 伸次
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 石田 剛
【特許出願人】
 【識別番号】 301020226
 【氏名又は名称】 帝人デュポンフィルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 135162
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203438

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

芳香族ポリエステル (a) からなるフィルム層 A と、ポリオレフィン (b) からなるフィルム層 B とが全層数で少なくとも 4 層積層された積層フィルムであって、フィルムの製膜方向および幅方向のヤング率がともに 5 GPa 以上で、かつ両者の合計が高々 22 GPa であり、積層フィルムの重量を基準として、ポリオレフィン (b) の占める割合が、2 ~ 60 重量% の範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向積層フィルム。

【請求項 2】

芳香族ポリエステル (a) がポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートである請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 3】

ポリオレフィン (b) がシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 4】

少なくとも一方の露出面を構成するフィルム層が、平均粒径 0.01 ~ 1.0 μ m の不活性粒子を、該フィルム層を構成する熱可塑製樹脂組成物の重量を基準として、0.01 ~ 1.0 % 含有する請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 5】

フィルムの幅方向の湿度膨張係数が $0.1 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6} \% / RH\%$ の範囲にある請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 6】

フィルムの幅方向の温度膨張係数が $-5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \% / ^\circ C$ の範囲にある請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 7】

少なくとも一方の露出表面の中心面平均粗さ W Ra が 1 ~ 10 nm の範囲である請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 8】

フィルム厚みが 2 ~ 10 μ m の範囲にある請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の二軸配向積層フィルムと、その片面に設けられた磁性層とからなることを特徴とする磁気記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】二軸配向積層フィルムおよび磁気記録媒体

【技術分野】

【0001】

本発明は、寸法安定性に優れたポリエステルフィルムに関し、さらに詳しくは、湿度変化に対する寸法安定性に優れた磁気記録媒体用、特にデジタルデータストレージテープ用に適した二軸配向積層フィルムおよびそれをベースフィルムとする磁気記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルフィルムは優れた熱、機械特性を有することから磁気記録媒体用など広い分野で用いられている。磁気記録媒体、特にデータストレージ用磁気記録媒体においては、テープの高容量化、高密度化がかなり進み、それに伴ってベースフィルムへの特性要求も厳しいものとなっている。QIC、DLT、さらに高容量のスーパーDLT、LTOのごとき、リニアトラック方式を採用するデータストレージ用磁気記録媒体では、テープの高容量化を実現するために、トラックピッチを非常に狭くしており、そのためテープ幅方向の寸法変化が起こると、トラックずれを引き起こし、エラーが発生するという問題をかかえている。これらの寸法変化には、温湿度変化によるものと、高張力下で高温高湿の状態で繰り返し走行させたときに生じる幅方向の経時収縮によるものとがある。この寸法変化が大きいと、トラックずれを引き起こし、電磁変換時のエラーが発生する。なお、説明の便宜上、フィルムの製膜方向を、縦方向または長手方向と称し、製膜方向に直交する面内方向を、横方向または幅方向と称することがある。

【0003】

このような寸法変化を解決するために、特開平5-212787号公報には、縦方向のヤング率(EM)および横方向のヤング率(ET)がそれぞれ 550 kg/mm^2 以上および 700 kg/mm^2 以上であり、両ヤング率の比(ET/EM)が $1.1\sim 2.0$ であり、 70°C 相対湿度が65%に無荷重下で1時間保持したときの縦方向の収縮率が0.02%以下であり、縦方向の温度膨張率(α_t)が $10\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であり、そして縦方向の湿度膨張係数(α_h)が $15\times 10^{-6}/\%RH$ 以下である二軸配向ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートフィルムが開示されている。また、国際公開第99/29488号パンフレットには、横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\%RH$)および縦方向に荷重を負荷したとき該荷重に対する横方向の収縮率P(ppm/g)とを特定の範囲にした二軸配向ポリエステルフィルムが開示されている。さらにまた、国際公開第00/76749号パンフレットには、縦方向に加重を付加して放置したときの幅方向の寸法変化、横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\%RH$)および縦方向に荷重を負荷したとき該荷重に対する横方向の収縮率P(ppm/g)とを特定の範囲にした二軸配向ポリエステルフィルムが開示されている。

【0004】

しかしながら、これらの公報で提案されている方法は、延伸条件やその後の熱固定処理条件を特定の範囲にすることで達成するものであり、例えば、縦方向に加重をかけたときの幅方向の経時収縮は、ベースフィルムの縦方向ヤング率を大きくすることで改善することができるが、他方ではポリマー特性と製膜性の点から、縦方向のヤング率を大きくすればする程、横方向のヤング率の上限は小さくなり、結果として、温湿度変化による寸法変化が大きくなってしまいうなど、根本的な解決には至っていなかった。

【0005】

ところで、シンジオタクチックポリスチレンとポリエステルとが積層されたフィルムが、特許文献4(特開平8-48008号公報)や特許文献5(特開2000-326467号公報)で提案されている。しかしながら、これらのフィルムはシンジオタクチックポリスチレンの優れた電気絶縁性や光学異方性を利用し、前者はコンデンサー用フィルム

として、後者は反射板用フィルムとしてのものであった。そのため、このようなフィルムを、力学的特性が要求される磁気記録媒体用に用いることなど、到底考えられていなかった。

【0006】

【特許文献1】特開平5-212787号公報

【特許文献2】国際公開第99/29488号パンフレット

【特許文献3】国際公開第00/76749号パンフレット

【特許文献4】特開平8-48008号公報

【特許文献5】特開2000-326467号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、寸法安定性、特に湿度変化に対する寸法安定性に優れた、磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージなどベースフィルムに適した二軸配向積層フィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、従来のポリエステルフィルムを芳香族ポリエステルとポリオレフィンとが4層以上積層された多層積層フィルムとすることで、力学的特性を維持しつつ、湿度変化に対する寸法変化を縮小された磁気記録媒体用二軸配向フィルムが得られることを見出し、本発明に至った。

【0009】

かくして本発明によれば、本発明の目的は、芳香族ポリエステル(a)からなるフィルム層Aと、ポリオレフィン(b)からなるフィルム層Bとが全層数で少なくとも4層積層された積層フィルムであって、フィルムの製膜方向および幅方向のヤング率がともに5GPa以上で、かつ両者の合計が高々22GPaであり、積層フィルムの重量を基準として、ポリオレフィン(b)の占める割合が、2~60重量%の範囲にある磁気記録媒体用二軸配向積層フィルムによって達成される。

【0010】

また、本発明によれば、本発明の好ましい二軸配向積層フィルムとして、芳香族ポリエステル(a)がポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートであること、ポリオレフィン(b)がシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体であること、少なくとも一方の露出面を構成するフィルム層が、平均粒径0.01~1.0 μ mの不活性粒子を、該フィルム層を構成する熱可塑製樹脂組成物の重量を基準として、0.01~1.0%含有すること、フィルムの幅方向の湿度膨張係数が $0.1 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6} \% / RH\%$ の範囲にあること、フィルムの幅方向の温度膨張係数が $-5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6} \% / ^\circ C$ の範囲にあること、少なくとも一方の露出表面の中心面平均粗さWRaが1~10nmの範囲であること、フィルム厚みが2~10 μ mの範囲にあることおよび磁気記録媒体のベースフィルムとして用いることの少なくともいずれかひとつを具備する二軸配向積層フィルムも提供される。

【0011】

さらにまた、本発明によれば、本発明の二軸配向積層フィルムと、その片面に設けられた磁性層とからなる磁気記録媒体も提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、芳香族ポリエステル(a)からなるフィルム層Aとポリオレフィン(b)からなるフィルム層Bとが、4層以上積層された多層積層フィルムであることから、従来のポリエステルフィルムに比べ、ヤング率などに基づく寸法安定性は維持しつつ、湿度変化に対する寸法変化を小さくすることができ、磁気記録媒体のベースフィルムに好適な二軸配向積層フィルムおよびそれからなる磁気記録媒体を提供することができ、その工

業的価値は極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の二軸配向積層フィルムは、後述の芳香族ポリエステル（以下、芳香族ポリエステル（a）と称することがある。）からなるフィルム層Aと後述のポリオレフィン（以下、ポリオレフィン（b）と称することがある。）からなるフィルム層Bとが全層数で4層以上積層された多層積層フィルムである。フィルム層Aとフィルム層Bとの層数の和（以下、全層数）層数が下限以上あることにより、このような異質の樹脂からなるフィルム層であっても、層間の剥離などによる工程悪化を惹起することなく製膜することができる。好ましい全層数は、8層以上、さらに16層以上、特に32層以上であり、上限は特に制限されないが、工程の煩雑化を防ぐ観点から500層程度である。フィルム層Aとフィルム層Bの積層構成は特に制限されないが、通常は交互に積層され、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の樹脂からなるフィルム層が積層されていても良い。

【0014】

ところで、本発明の二軸配向積層フィルムは、積層フィルムの重量に対して、ポリオレフィン（b）の占める割合が2～60%の範囲にあることが必要である。ポリオレフィン（b）の割合が下限を下回ると、目的とする湿度変化に対する寸法安定性向上効果が乏しく、一方、上限を越えると、得られる二軸配向積層フィルムが力学的特性の乏しいものとなる。好ましいポリオレフィン（b）の割合は、3～55重量%、さらに5～50重量%である。

【0015】

<フィルム層A>

本発明において、フィルム層Aは芳香族ポリエステルからなり、本発明の目的を阻害しない範囲、例えば10重量%以下、好ましくは5重量%以下の範囲で、他の樹脂を混合または共重合したものであっても良い。

【0016】

本発明における芳香族ポリエステル（a）は、ジオールと芳香族ジカルボン酸との重縮合によって得られるポリマーである。かかる芳香族ジカルボン酸として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸が挙げられ、またジオールとして、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジオールが挙げられる。これらの中でも、力学特性の観点から、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが好ましく、特にポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが好ましい。

【0017】

本発明における芳香族ポリエステル（a）は、単独でも他のポリエステルとの共重合体、2種以上のポリエステルとの混合体のいずれであってもかまわないが、力学特性の観点からは、単独の方が好ましい。共重合成分としては、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール等のジオール成分、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のジカルボン酸成分が挙げられる。

【0018】

本発明における芳香族ポリエステル（a）の固有粘度は、 ϕ -クロロフェノール中、35℃において、0.40以上であることが好ましく、0.40～0.80であることがさらに好ましい。固有粘度が0.4未満ではフィルム製膜時に切断が多発したり、成形加工後の製品の強度が不足することがある。一方固有粘度が0.8を超える場合は重合時の生産性が低下する。

【0019】

本発明における芳香族ポリエステル（a）の融点は、200～300℃であることが好

ましく、更には260～290℃であることが好ましい。融点が下限に満たないとポリエステルフィルムの耐熱性が不十分な場合がある。また融点が上限を超える場合は熱可塑性樹脂(b)と混合が難しくなることがある。

【0020】

<フィルム層B>

本発明において、フィルム層Bはポリオレフィン(以下、ポリオレフィン(b)と称することがある。)からなり、本発明の目的を阻害しない範囲、例えば10重量%以下、好ましくは5重量%以下の範囲で、他の樹脂を混合または共重合したものであっても良い。

【0021】

本発明におけるポリオレフィン(b)としては、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリビニル- ϵ -ブタン、1,4-トランス-ポリ-2,3-ジメチルブタジエン、ポリビニルシクロヘキサン、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリジメチルスチレン、ポリブチルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、耐熱性および力学特性の点から、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体(以下、シンジオタクチックスチレン系重合体と称することがある。)が好ましい。

【0022】

本発明におけるシンジオタクチックスチレン系重合体は、立体化学構造がシンジオタクチック構造を有するポリスチレンであり、核磁気共鳴法(^{13}C -NMR法)により測定されるタクティシティーが、ダイアッド(構成単位が2個)で75%以上、好ましくは85%以上、ペンタッド(構成単位が5個)で30%以上、好ましくは50%以上である。

【0023】

かかるシンジオタクチックポリスチレンとしては、ポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)として、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(プロピルスチレン)、ポリ(ブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)が挙げられ、これらのうち、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)が好ましく例示される。

【0024】

本発明におけるシンジオタクチックポリスチレンは、単独であっても、2種以上併用したものであっても良い。

【0025】

また、本発明におけるシンジオタクチックスチレン系重合体は、重合平均分子量が10,000以上、さらに50,000以上であることが好ましい。重合平均分子量が下限に満たない場合、耐熱性や機械特性が不十分である。一方、重合平均分子量の上限は500,000以下であることが好ましい。かかる上限を超える場合、製膜性に乏しくなる場合がある。

【0026】

本発明におけるポリオレフィン(b)は、必ずしも単一化合物である必要はなく、2種以上のポリオレフィンの混合体であってもかまわない。本発明におけるポリオレフィン(b)の融点は、230℃～280℃であることが好ましく、更には240～275℃であることが好ましい。融点が下限に満たないと得られる二軸配向ポリエステルフィルムの耐熱性が不十分な場合がある。また融点が上限を超える場合は芳香族ポリエステルとの混合が難しくなることがある。

【0027】

<表面粗さと不活性粒子>

本発明の二軸配向積層フィルムは、少なくとも一方の露出面の表面粗さWRa(中心面平均粗さ)が1～10nm、さらには2～10nm、特に2～8nmであることが好ましい。この表面粗さWRaが上限より大きいと、磁性層の表面が粗くなり、満足し得る電磁変換特性が得られなくなる。一方、この表面粗さWRaが下限未満であると、表面が平坦になりすぎ、パスロールまたカレンダーでの滑りが悪くなり、シワが発生し、磁性層をうまく塗布できなくなったり、またうまくカレンダーをかけられなくなってしまう。また、

他方の露出面の表面粗さWRa（中心面平均粗さ）は、前記WRaと同じにしても良いし、前記WRaよりも大きく、5～20nm、さらには6～15nm、特に8～12nmにしてもよい。この後者の表面粗さWRaBが上限より大きいと、走行面側表面の凹凸が磁性層側表面に転写したりして、磁性層側の表面が粗くなり、満足し得る電磁変換特性が得られなくなる。一方、この後者の表面粗さWRaが下限未満であると、表面が平坦になりすぎ、パスロールまたカレンダーでの滑りが悪くなり、シワが発生し、磁性層をうまく塗布できなくなったり、またうまくカレンダーをかけられなくなってしまう。二軸配向積層フィルムの2つの表面を異なる表面形態にすることは、電磁変換特性と走行性との調整をより容易にできることから好ましい。

【0028】

前記表面粗さWRaは、フィルム中に不活性粒子例えば、周期律表第IIA、第IIB、第IVA、第IVBの元素を含有する無機粒子（例えば、カオリン、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素など）、架橋シリコン樹脂、架橋ポリスチレン、架橋アクリル樹脂粒子等のごとき耐熱性の高いポリマーよりなる微粒子などを含有させることで、あるいは微細凹凸を形成する表面処理例えば易滑塗剤のコーティング処理によって調整することができる。

【0029】

含有させる不活性粒子の平均粒径は好ましくは0.01～0.8 μ m、さらに好ましくは0.02～0.6 μ mであり、特に好ましくは0.03～0.4 μ mである。また、不活性粒子の含有量は、含有させるフィルム層の重量に対して、好ましくは0.01～1.0重量%、さらに好ましくは0.03～0.8重量%、特に好ましくは0.05～0.6重量%不活性粒子を含有することが好ましい。また、フィルム中に含有させる不活性微粒子は単成分系でも多成分系でもよいが、特に非磁性層側のポリマーには、テープの電磁変換特性とフィルムの巻取性の両立から、2成分系あるいは、それ以上の多成分系の不活性微粒子を含有させることが好ましい。フィルム表面のWRaの調整は、微粒子の平均粒径、添加量を上記の範囲から適宜選択することで行うとよい。また、フィルム層Aとフィルム層Bの両方に不活性粒子を含有させても良いし、どちらか一方だけに不活性粒子を含有させても良い。

【0030】

また、易滑塗剤のコーティング（以下、塗布層と称することがある。）をする場合は、片面だけでなく両面に施しても良い。塗布層としてはそれ自体公知のもの、例えば特許文献3（000/76749）で例示したものを好適に採用できる。

【0031】

<ヤング率>

本発明の二軸配向積層フィルムは、フィルムの製膜方向（以下、縦方向、長手方向またはMD方向と称することがある。）および幅方向（以下、横方向またはTD方向と称することがある。）のヤング率がともに5GPa以上であることが必要である。どちらか一方でもヤング率が下限よりも小さいと、湿度変化による寸法変化が小さくても、磁気記録媒体としたときに係る負荷に耐えられなかったり、温湿度変化で変形してしまう。また、製膜方向と幅方向のヤング率の和は、高々22GPaである。製膜方向のヤング率と幅方向のヤング率の和が、上限を超えると、フィルム製膜時、延伸倍率が過度に高くなり、フィルム破断が多発し、製品歩留りが著しく悪くなる。好ましい製膜方向と幅方向のヤング率の和の上限は、20GPa以下、さらに18GPa以下である。

【0032】

ところで、リニアトラック方式の磁気テープ用として供する場合、製膜方向の伸びを少なくする観点からは、製膜方向のヤング率が幅方向のヤング率より大きいことが好ましい。好ましいヤング率は、製膜方向のヤング率が幅方向のヤング率より大きく、製膜方向のヤング率が6GPa以上、7GPa以上、特に8GPa以上であり、幅方向のヤング率が5GPa以上、さらには6GPa以上、特に7GPa以上である。また、幅方向の伸びを極めて少なくする観点から、幅方向のヤング率が製膜方向のヤング率より大きいことが

好ましい。好ましいヤング率は、幅方向のヤング率が製膜方向のヤング率より大きく、幅方向のヤング率が 7 GPa 以上、8 GPa 以上、特に 9 GPa 以上であり、製膜方向のヤング率が、5 GPa 以上、さらには 6 GPa 以上、特に 7 GPa 以上である。さらにまた、製膜方向と幅方向の伸びをともに少なくする観点からは、製膜方向のヤング率が幅方向のヤング率の差が 2 GPa 以下、特に 1 GPa 以下で、製膜方向のヤング率が 6 GPa 以上、7 GPa 以上、特に 8 GPa 以上であり、幅方向のヤング率が、6 GPa 以上、さらには 7 GPa 以上、特に 8 GPa 以上であることが好ましい。

【0033】

<湿度膨張係数>

本発明の二軸配向積層フィルムは、フィルムの幅方向の湿度膨張係数 α_h が $0.1 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6} / \%RH$ の範囲にあることが好ましい。好ましい α_h は、 $0.5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 、特に $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ の範囲である。 α_h を下限よりも小さくするには、過度にポリオレフィン (b) を存在させたりすることになり、製膜性が低下し、一方上限を超えると、湿度変化によってフィルムが伸びてしまい、トラックずれなどを惹起することがある。このような α_h は、測定方向のヤング率を延伸により向上させ、かつポリオレフィンを混在させることによって達成される。

【0034】

<温度膨張係数>

本発明の二軸配向積層フィルムは、フィルムの幅方向の温度膨張係数 α_t が $-10 \times 10^{-6} \sim +15 \times 10^{-6} / ^\circ C$ の範囲にあることが好ましい。好ましい α_t は、 $-8 \times 10^{-6} \sim +10 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 、特に $-5 \times 10^{-6} \sim +5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ の範囲である。 α_t が、下限よりも小さいと収縮してしまい、一方上限を超えると、温度変化によってフィルムが伸びてしまい、トラックずれなどを惹起することがある。このような α_t は、測定方向のヤング率を延伸により向上させ、かつポリオレフィンの存在量を前述の上限以下にすることによって達成される。

【0035】

<フィルム厚み>

本発明の二軸配向積層フィルムは、フィルム全体の厚みが $2 \sim 10 \mu m$ 、さらに $3 \sim 7 \mu m$ 、特に $4 \sim 6 \mu m$ であることが好ましい。この厚みが上限を超えると、テープ厚みが厚くなりすぎ、例えばカセットに入れるテープ長さが短くなったりして、十分な磁気記録容量が得られないことがある。一方、下限未満ではフィルム厚みが薄い故に、フィルム製膜時にフィルム破断が多発したり、またフィルムの巻取性が不良となったりすることがある。

【0036】

また、フィルム層 A の 1 層あたりの厚みは、 $0.02 \sim 1.5 \mu m$ 、さらに $0.04 \sim 1.0 \mu m$ の範囲にあることが好ましく、他方フィルム層 B の 1 層あたりの厚みは $0.02 \sim 1.5 \mu m$ 、さらに $0.04 \sim 1.0 \mu m$ の範囲の範囲にあることが好ましい。フィルム層 A の 1 層あたりの厚みが下限を下回ると、極めて多くの層を積層させなくてはならず、工程が煩雑化しやすく、他方、フィルム層 A の 1 層あたりの厚みが上限を超えると、層間の剥離が惹起しやすくなる。また、フィルム層 B の 1 層あたりの厚みが下限を下回ると、極めて多くの層を積層させなくてはならず、やはり工程が煩雑化しやすく、他方、フィルム層 A の 1 層あたりの厚みが上限を超えると、やはり層間の剥離が惹起しやすくなる。これらの厚みは、積層フィルムを厚み方向にマイクロトームなどで切断して超薄片とし、それを透過型電子顕微鏡で観察することによって測定できる。

【0037】

<製膜方法>

本発明の二軸配向積層フィルムは、以下の方法にて製造するのが好ましい。

本発明の二軸配向フィルムは、優れた湿度変化に対する寸法安定性を付与する目的で、芳香族ポリエステル (a) からなるフィルム層 A とポリオレフィン (b) からなるフィルム層 B とが全層数で少なくとも 4 層積層された多層積層フィルムであり、ポリオレフィン

(b) による優れた湿度変化に対する寸法安定性と芳香族ポリエステル (a) による優れた力学特性と製膜性とを、得られる二軸配向積層フィルムに付与することができる。

【0038】

本発明の二軸配向積層フィルムは、上述の芳香族ポリエステル (a) とポリオレフィン (b) とを原料とし、例えば特許文献 4 (特開 2000-326467 号公報) の段落 0028 で提案されたようなフィードブロックを用いた同時多層押出法により製造することができる。すなわち、フィルム層 A を構成する芳香族ポリエステル (a) と、フィルム層 B を構成するポリオレフィン (b) とを、乾燥後、300℃程度に加熱された押出機に供給し、フィードブロックを用いて、例えば芳香族ポリエステル (a) とポリオレフィン (b) との熔融物を交互に積層し、ダイに展開して押し出す。そして、ダイから押し出されたシート状物を、テンター法、インフレーション法など公知の製膜方法を用いて製造することができる。具体的には、芳香族ポリエステル (a) の融点 (T_m :℃) ないし ($T_m + 70$)℃ の温度で押出し、急冷固化して未延伸フィルムとし、さらに該未延伸フィルムを一軸方向 (縦方向または横方向) に ($T_g - 10$) ~ ($T_g + 70$)℃ の温度 (但し、 T_g : ポリエステルのガラス転移温度) で所定の倍率に延伸し、次いで上記延伸方向と直角方向 (一段目が縦方向の場合には二段目は横方向となる) に $T_g \sim (T_g + 70)$ ℃ の温度で所定の倍率に延伸し、さらに熱処理する方法を用いて製造することができる。その際延伸倍率、延伸温度、熱処理条件等は上記フィルムの特性から選択、決定される。面積延伸倍率は 1.5 ~ 3.5 倍、さらには 2.0 ~ 3.0 倍にするのが好ましい。熱固定温度は 190 ~ 250℃ の範囲内から、また処理時間は 1 ~ 60 秒の範囲内から決めるとよい。

【0039】

かかる逐次二軸延伸法のほかに、同時二軸延伸法を用いることもできる。また逐次二軸延伸法において縦方向、横方向の延伸回数は 1 回に限られるものではなく、縦一横延伸を数回の延伸処理により行うことができ、その回数に限定されるものではない。例えば、さらに機械特性を上げたい場合には、熱固定処理前の上記二軸延伸フィルムについて、($T_g + 20$) ~ ($T_g + 70$)℃ の温度で熱処理し、さらにこの熱処理温度より 10 ~ 40℃ 高い温度で縦方向または横方向に延伸し、続いてさらにこの延伸温度より 20 ~ 50℃ 高い温度で横方向または縦方向に延伸し、縦方向の場合総合延伸倍率を 3.0 ~ 7.0 倍、横方向の場合総合延伸倍率を 3.0 ~ 7.0 倍にとすることが好ましい。

【0040】

また、塗布層を設ける場合、前記した積層未延伸フィルムまたは積層一軸延伸フィルムの片面または両面に所望の塗布液を塗布するのが好ましい。

【0041】

<磁気記録媒体>

本発明によれば、本発明の上記二軸配向積層フィルムをベースフィルムとし、その片面上に磁性層を有する磁気記録媒体が同様に提供される。なお、磁性層を形成する面は、二軸配向積層フィルムのより平坦な方の表面であることが好ましい。

【0042】

磁気記録媒体としては、上記本発明の二軸配向積層フィルムをベースフィルムとしていれば特に限定されず、例えば、QIC や DLT さらには高容量タイプである S-DLT や LTO 等のリニアトラック方式のデータストレージテープなどが挙げられる。なお、ベースフィルムが温湿度変化による寸法変化が極めて小さいので、テープの高容量化を確保するためにトラックピッチを狭くしてもトラックずれを引起し難い高密度高容量に好適な磁気記録媒体となる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例に基いて本発明をさらに説明する。なお、本発明における種々の物性値および特性は、以下のようにして測定されたものであり、かつ定義される。

(1) ヤング率

フィルムを試料幅 10 mm、長さ 15 cm に切り、チャック間 100 mm にして引張速

度 10 mm/min、チャート速度 500 mm/min でインストロントタイプの万能引張試験装にて引張り、得られる荷重-伸び曲線の立上り部の接線よりヤング率を計算する。なお、測定方向が試料の長手方向であり、ヤング率は 10 回測定し、その平均値を用いた。

【0044】

(2) 表面粗さ (WRa)

WYKO社製非接触式三次元粗さ計 (NT-2000) を用いて測定倍率 25 倍、測定面積 246.6 $\mu\text{m} \times 187.5 \mu\text{m}$ (0.0462 mm²) の条件にて、該粗さ計に内蔵された表面解析ソフトにより、中心面平均粗さ (WRa) を次式にて求める。なお、測定は、10 回繰り返し、それらの平均値を用いた。

【0045】

【数1】

$$WRa = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{jk} - \bar{Z}| / (M \cdot N)$$

ここで

$$\bar{Z} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N Z_{jk} / (M \cdot N)$$

ここで、 Z_{jk} は測定方向 (246.6 μm)、それと直行する方向 (187.5 μm) をそれぞれ M 分割、N 分割したときの各方向の j 番目、k 番目の位置における 3 次元粗さチャート上の高さである。

【0046】

(3) 不活性粒子の平均粒径

島津製作所製 CP-50 型セントリフュグル パーティクル サイズ アナライザー (Centrifugal Particle Size Analyzer) を用いて測定する。得られる遠心沈降曲線をもとに算出する各粒子の粒径とその存在量との累積曲線から、50 マスパーセント (mass percent) に相当する粒径を読み取り、この値を上記平均粒径とする。

【0047】

(4) 温度膨張係数 (α_t)

フィルムサンプルを幅方向が測定方向となるように長さ 15 mm、幅 5 mm に切り出し、真空理工製 TMA 3000 にセットし、窒素雰囲気下 (0% RH)、60℃ で 30 分前処理し、その後室温まで降温させる。その後 25℃ から 70℃ まで 2℃/min で昇温し、各温度でのサンプル長を測定し、次式より温度膨張係数 (α_t) を算出する。なお、測定方向が試料の長手方向であり、10 回測定し、その平均値を用いた。

【0048】

【数2】

$$\alpha_t = \{(L_{60} - L_{40}) / (L_{40} \times \Delta T)\} + 0.5 \times 10^{-6}$$

ここで、 L_{40} : 40℃ のときのサンプル長 (mm)

L_{60} : 60℃ のときのサンプル長 (mm)

ΔT : 20 (= 60 - 40)℃

0.5×10^{-6} : 石英ガラスの温度膨張係数である。

【0049】

(5) 湿度膨張係数 (α_h)

フィルムサンプルを幅方向が測定方向となるように長さ 15 mm、幅 5 mm に切り出し、真空理工製 TMA 3000 にセットし、30℃ の雰囲気下で、窒素雰囲気下から、湿度 30% RH、および湿度 70% RH の一定に保ち、その時のサンプルの長さを測定し、次

式にて湿度膨張係数を算出する。なお、測定方向が試料の長手方向であり、10個の試料について行い、その平均値を α_h とした。

【0050】

【数3】

$$\alpha_h = (L_{70} - L_{30}) / (L_{30} \times \Delta H)$$

ここで、 L_{30} : 30%RHのときのサンプル長 (mm)

L_{70} : 70%RHのときのサンプル長 (mm)

ΔH : 40 (=70-30)%RHである。

【0051】

(6) 融点

芳香族ポリエステル (a) またはポリオレフィン (b) 10mgを、測定用のアルミニウム製パンに封入し、TA Instruments社製示差熱量計DSC2920を用いて25℃から300℃まで20℃/minの昇温速度で測定し、それぞれの融点 (芳香族ポリエステル (a) の融点: T_{ma} 、ポリオレフィン (b) の融点: T_{mb}) を求めた。

【0052】

(7) トラックずれ

ヒューレットパカード社製、LTO1のドライブを用いて、10℃、10%RHの温湿度下で記録した後30℃、80%RHの温湿度下で再生し、温湿度変化による磁気テープの磁気ヘッドに対するトラックずれ幅を測定した。

これらのずれ幅の絶対値が少ないほど良好であることを示す。

【0053】

(8) 製膜性

製膜時の状況を観察し、以下の基準でランク分けする。

◎: 製膜する上で切断などの問題がない。

○: 製膜可能である条件が狭く限定されるが、長尺のロールの採取は可能。

×: 連続製膜性に劣り、極短時間でしか製膜ができない。

【0054】

(9) 各層の厚み

積層フィルムを3角形に切り出し、包埋カプセルに固定後、エポキシ樹脂にて包埋する。ミクロトーム (ULTRACUT-S) で、製膜方向と厚み方向とに平行な方向にカットして、厚み50nm薄膜切片にする。そして、透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧1000kVにて撮影・観察し、写真より各層の厚みを測定した。

【0055】

[比較例1]

平均粒径0.5 μ mシリコン粒子を0.02wt%および平均粒径0.1 μ mのシリカ粒子を0.3wt%添加した、固有粘度 (オルソクロロフェノール、35℃) 0.62、融点 (T_m) は269℃のポリエチレン-2, 6-ナフタレート (PEN) を160℃で3時間乾燥後、押し出し機に供給して熔融し、ダイへと導き、キャストイングドラム上にキャストして未延伸シートを作成した。なお、ダイから押し出された未延伸シートは、表面仕上げ0.3S、表面温度60℃に保持したキャストイングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムとされた。

【0056】

この未延伸フィルムを75℃にて予熱し、さらに低速、高速のロール間で14mm上方より830℃の表面温度の赤外線ヒーターにて加熱してフィルムの製膜方向に5.1倍に延伸し、急冷し、続いてステンターに供給し、125℃にて横方向に4.8倍延伸した。さらに引き続いて240℃で10秒間熱固定した後、120℃にて横方向に1.0%弛緩処理をし、厚み6.0 μ mの二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムのヤング率は縦方向8GPa、横方向6.5GPaであった。

【0057】

一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16時間混練、分散した後、イソシアネート化合物（バイエル社製のデスモジュールL）5重量部を加え、1時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成：

針状Fe粒子	100重量部
塩化ビニル—酢酸ビニル共重合体 （積水化学製エスレック7A）	15重量部
熱可塑性ポリウレタン樹脂	5重量部
酸化クロム	5重量部
カーボンブラック	5重量部
レシチン	2重量部
脂肪酸エステル	1重量部
トルエン	50重量部
メチルエチルケトン	50重量部
シクロヘキサノン	50重量部

【0058】

この磁性塗料を、二軸配向積層フィルムの一方向の表面に乾燥後の塗布厚さ0.5 μ mとなるように塗布し、次いで2,500ガウスの直流磁場中で配向処理を行い、100℃で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理（線圧2,000N/cm、温度80℃）を行い、巻き取った。この巻き取ったロールを55℃のオープン中に3日間放置した。

【0059】

さらに下記組成のバックコート層塗料を、二軸配向積層フィルム他方の表面に、乾燥後の厚さが1 μ mとなるように塗布し、乾燥させ、さらに12.65mm（=1/2インチ）に裁断し、磁気テープを得た。

バックコート層塗料の組成：

カーボンブラック	100重量部
熱可塑性ポリウレタン樹脂	60重量部
イソシアネート化合物 （日本ポリウレタン工業社製コロネートL）	18重量部
シリコンオイル	0.5重量部
メチルエチルケトン	250重量部
トルエン	50重量部

得られた二軸配向フィルムおよびテープの特性を表1に示す。

【0060】

熱可塑性樹脂組成物（c1）と樹脂Aとを用いる代わりに、樹脂Aのみを用い、積層フィルムを単層フィルムにした以外は実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた二軸配向フィルムおよび磁気テープの特性を表1に示す。

【0061】

[実施例1]

平均粒径0.5 μ mシリコン粒子を0.02wt%および平均粒径0.1 μ mのシリカ粒子を0.3wt%添加した、固有粘度（オルソクロロフェノール、35℃）0.62、融点（Tm）は269℃のポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）をフィルム層Aの樹脂として調製した。また平均粒径0.5 μ mシリコン粒子を0.02wt%および平均粒径0.1 μ mのシリカ粒子を0.3wt%添加した、シンジオタクチックポリスチレン（出光石油化学株式会社製、グレード：130ZC）をフィルム層Bの樹脂として調製した。フィルム層Aのポリマーを160℃で3時間、フィルム層Bのポリマーを100℃で3時間乾燥後、押し出し機に供給して溶融し、フィルム層Aのポリマーを25層、フィルム層Bのポリマーを24層に分岐させた後、A層とB層が交互に積層するような多層フィードブロック装置を使用して合流させ、その積層状態を保持したままダイへと導き、キャストリングドラム上にキャストしてA層とB層が交互に積層された総数49層

の積層未延伸シートを作成した。このとき、A層とB層のポリマーの押し出し量比が9:1になるように調整し、かつ両表面層がA層となるように積層させた。なお、ダイから押し出された積層未延伸シートは、表面仕上げ0.3S、表面温度60℃に保持したキャスティングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムとされた。

【0062】

この積層未延伸フィルムを、延伸倍率を変更した以外は、比較例1と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が8GPa、横方向のヤング率が6.5GPaの二軸配向積層フィルムを得た。なお、積層フィルム中のフィルム層Aとフィルム層Bの厚みは、吐出量によって調整し、フィルム層Aは、一層あたりの厚みが0.215μmで合計が5.4μmで、フィルム層Bは、一層あたりの厚みが0.025μmで合計が0.6μmであった。

そして、比較例1と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。

得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表1に示す。

【0063】

[実施例2]

実施例1において、フィルム層Aおよびフィルム層Bの樹脂に含有される不活性粒子を、平均粒径0.1μmのシリカ粒子0.1重量%に変更し、かつ延伸倍率および各層の吐出量を変更した以外は実施例1と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が8GPa、横方向のヤング率が6.5GPa、フィルム層Aの一層あたりの厚みが0.168μm、フィルム層Aの厚みの合計が4.2μm、フィルム層Bの一層あたりの厚みが0.075μm、フィルム層Aの厚みの合計が1.8μmの二軸配向積層フィルムを得た。

そして、比較例1と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。

得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表1に示す。

【0064】

[実施例3]

実施例1において、延伸倍率および各層の吐出量を変更した以外は実施例1と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が8GPa、横方向のヤング率が6.5GPa、フィルム層Aの一層あたりの厚みが0.120μm、フィルム層Aの厚みの合計が3.0μm、フィルム層Bの一層あたりの厚みが0.125μm、フィルム層Aの厚みの合計が3.0μmの二軸配向積層フィルムを得た。

そして、比較例1と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。

得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表1に示す。

【0065】

[実施例4]

実施例1において、延伸倍率および各層の吐出量、層数をフィルム層Aが9層、フィルム層Bが8層で両端にフィルム層Aが配されるように変更した以外は実施例1と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が8GPa、横方向のヤング率が6.5GPa、フィルム層Aの一層あたりの厚みが0.0533μm、フィルム層Aの厚みの合計が4.8μm、フィルム層Bの一層あたりの厚みが0.15μm、フィルム層Aの厚みの合計が1.2μmの二軸配向積層フィルムを得た。

そして、比較例1と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。

得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表1に示す。

【0066】

[実施例5]

実施例1において、延伸倍率および各層の吐出量、層数をフィルム層A層が49層、フィルム層Bが48層で両端にフィルム層Aが配されるように変更した以外は実施例1と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が8GPa、横方向のヤング率が6.5GPa、フィルム層Aの一層あたりの厚みが0.073μm、フィルム層Aの厚みの合計が3.6μm、フィルム層Bの一層あたりの厚みが0.050μm、フィルム層Aの厚みの合計が2.4μmの二軸配向積層フィルムを得た。

そして、比較例 1 と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。
得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表 1 に示す。

【0 0 6 7】

[実施例 6]

延伸倍率および各層の吐出量を変更した以外は実施例 2 と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が 8 G P a 、横方向のヤング率が 8 G P a の二軸配向積層フィルムを得た。

そして、比較例 1 と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。
得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表 1 に示す。

【0 0 6 8】

[実施例 7]

延伸倍率および各層の吐出量を変更した以外は実施例 2 と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が 5 . 5 G P a 、横方向のヤング率が 1 2 G P a の二軸配向積層フィルムを得た。

そして、比較例 1 と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。
得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表 1 に示す。

【0 0 6 9】

[比較例 2]

実施例 1 において、フィルム層 A の樹脂に含有される不活性粒子を、平均粒径 1 . 2 μ m のシリコン粒子 0 . 0 2 重量%および平均粒径 0 . 1 μ m のシリカ粒子 0 . 4 重量%に変更し、かつ延伸倍率および各層の吐出量を変更した以外は実施例 1 と同様な操作を繰り返して、縦方向のヤング率が 8 G P a 、横方向のヤング率が 6 . 5 G P a 、フィルム層 A の一層あたりの厚みが 0 . 0 7 2 μ m 、フィルム層 A の厚みの合計が 1 . 8 μ m 、フィルム層 B の一層あたりの厚みが 0 . 1 7 5 μ m 、フィルム層 A の厚みの合計が 4 . 2 μ m の二軸配向積層フィルムを得た。

そして、比較例 1 と同様な操作を繰り返して、磁気記録媒体を得た。
得られた二軸配向積層フィルムと磁気テープの特性を表 1 に示す。

【0 0 7 0】

【表 1】

	単位	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	比較 例 1	比較 例 2
層構成	—	多層	多層	多層	多層	多層	多層	多層	単層	多層
フィルム厚み	μm	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
層 A 1 層あたり	μm	0.216	0.168	0.120	0.533	0.073	0.168	0.168	—	0.072
層 A 合計	μm	5.4	4.2	3.0	4.8	3.6	4.2	4.2	6.0	1.8
層 B 1 層あたり	μm	0.025	0.075	0.125	0.150	0.050	0.075	0.075	—	0.175
層 B 合計	μm	0.6	1.8	3.0	1.2	2.4	1.8	1.8	—	4.2
層数	—									
層 A	—	25	25	25	9	49	25	25	—	25
層 B	—	24	24	24	8	48	24	24	—	24
全層	—	49	49	49	17	97	49	49	—	49
ホリオリフィン割合	重量%	8	21	46	17	35	21	21	0	66
ヤング率										
製膜方向	GPa	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	5.5	8.0	8.0
幅方向	GPa	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	8.0	12	6.5	6.5
表面粗さ										
磁性層側	nm	6.0	3.0	6.0	6.0	6.0	3.0	3.0	6.0	11.0
バックコート層側	nm	6.0	3.0	6.0	6.0	6.0	3.0	3.0	6.0	11.0
温度膨張係数	ppm/°C	7	7	8	7	7	-2	-8	7	8
湿度膨張係数	ppm/%RH	11	9	6	10	7	6	4	12	4
トラックずれ	ppm	862	705	548	783	626	367	100	940	391
製膜性	—	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿度変化に対する寸法安定性に優れた、デジタルデータストレージなどの磁気記録媒体のベースフィルムに適した二軸配向フィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体の提供。

【解決手段】 芳香族ポリエステル (a) からなるフィルム層 A と、ポリオレフィン (b) からなるフィルム層 B とが全層数で少なくとも 4 層積層された積層フィルムであって、フィルムの製膜方向および幅方向のヤング率がともに 5 G P a 以上で、かつ両者の合計が高々 2 2 G P a であり、積層フィルムの重量を基準として、ポリオレフィン (b) の含有量が、2 ~ 6 0 重量% の範囲にある磁気記録媒体用二軸配向積層フィルムおよびそれを用いた磁気記録媒体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 4 6 2 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 0 2 2 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目 1 番 1 号

氏 名

帝人デュポンフィルム株式会社